

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika Instituut
Laserspektroskoopia labor

BAKALAURUSETÖÖ (6 EAP)

FÜÜSIKA ERIALA

**Kesteriidi fotoluminestsentsi uurimine ja
kesteriidist päikeseelementide kvantefektiivsuste
määramine**

Autor:
Jürgen Luus

Juhendajad:
Dr. Ilmo Sildos
Prof. Jaan Aarik
MSc. Laurits Puust



2020

Kesteriidi fotoluminestsentsi uurimine ja kesteriidist päikeseelementide kvantefektiivsuste määramine

Päiksepaneelid on lähiaastatel üha populaarsemaks saanud. Sellele on kaasa aidanud nii päikeseelementide efektiivsuste kasv kui ka tootmismeetodite odavnemine. Turul domineerivad ränist valmistatud paneelid, kuid nende kõrval uuritakse ka perspektiivikaid alternatiive. Antud töös uuriti CZTS(Se) (kesteriit) pulbreid spektroskoopiliste meetoditega, ning neist valmistatud päikeseelementide kvantefektiivsusi. Töös uuriti lisandite mõju päikeseelementidele ja CZTS(Se) keelutsooni sõltuvust SeS_2 -st.

Märksõnad: Kesteriit, päikeseelement

CERCS: P260 - Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia

Studying Photoluminescence of Kesterite and Measuring the Quantum Efficiency of Kesterite Solar Cells

Solar panels have gotten increasingly popular. This has been due to a rise in solar cell efficiencies and the decreasing costs of production. Although silicon-based cells dominate the market there is large interest in alternative technologies. In this paper the luminescence and kinetics of CZTS(Se) (kesterite) powders was studied and the quantum efficiencies of ready cells were measured. The effect of dopants and the change of band gap energy based on whether or not SeS_2 was used in the synthesis.

Keywords: Kesterite, solar cell

CERCS: P260 - Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy

Sisukord

Sissejuhatus	5
1 Teooria ja kirjanduse ülevaade	6
1.1 Elektrooniline tsooni struktuur	6
1.1.1 Homosiire	6
1.1.2 Heterosiire	8
1.1.3 Shockley-Queisseri limiit	8
1.2 Päikeseelementide tüübid	9
1.2.1 Räni	9
1.2.2 Kesteriidist päikeseelemendid	9
1.2.3 Teised päikeseelemendid	10
1.3 Päikeseelementide karakteriseerimine	11
1.3.1 Fotoluminestsents	11
1.3.2 Kustumiskineetika	11
1.3.3 Väline kvantefektiivsus	12
1.4 Objektid	12
1.4.1 Kesteriidist pulber	12
1.4.2 Päikeseelemendid	12
2 Mõõteseadmed ja meetodid	13
2.1 Meetodite kirjeldus	13
2.1.1 Fotoluminestsents	13
2.1.2 Kineetikate mõõtmised	15
2.1.3 Väline kvantefektiivsus	15
2.2 EQE mõõtmiste kood	16
3 Tulemused	18
3.1 Lisandite mõju	18
3.2 Vase ja väävli sisaldus	22
3.3 Pulbri mõõtmiste põhjal efektiivsuse hindamine	23
3.4 Kvantefektiivsuste põhjal keelutsooni leidmine	24
3.5 SeS ₂ mõju keelutsoonile	25
3.6 Edasised uuringud	27
Kokkuvõte	28
Tänuavaldused	29

<i>Sisukord</i>	4
Kirjandus	30
Lihtlitsents	32

Sissejuhatus

Üha enam liigub maailm fossiilkütuste pealt taastuenergia tootmise meetoditele. Aastal 2010 toodeti taastuenergiaallikatega 1.23 TW, aastal 2015 1.85 TW ja 2019 aastal juba 2.54 TW. Taastuenergialahendustest on üha populaarsemaks saanud päikeseenergia kasutamine. Päikesepaneelide tootlikus on rohkem kui kümnekordistunud viimase kümnendi jooksul. Aastal 2019 toodeti päikesepaneelidega 586 GW võrreldes 41 GW-ga aastal 2010 [1].

Päikesepaneelide eeliseks võrreldes teiste taastuenergialahendustega on võimalus efektiivselt ära kasutada ka väikeseid vabu pindu, erinevalt näiteks tuuleparkidest või hüdroelektrijaamadest. Paneelid on ka töökindlamad kui mainitud alternatiivid tänu liikuvate osade puudumisele.

Tänu sellele on ühe populaarsemaks saanud ka üksikute paneelide installeerimine näiteks majade katustele. Oluliseks parameetriks paneelidel on efektiivsuse ja maksumuse suhe, selle tõttu on ka ebaefektiivsemad kuid odavamad paneelid konkurentsivõimelised. Aastal 2018 lisandus paneele 100 GW tootmisvõimekusega (võrreldes 70 GW-ga aastal 2016 ja 40 GW-ga aastal 2014), mis teeb päikeseenergiast kõige kiiremini kasvavama energiatootmise tehnoloogia maailmas. [1]

Tehnoloogia populaarsuse kasv on tekitanud üha rohkem huvi ka alternatiivsete päikeseelementide uurimise ja arendamise vastu [2, 3]. Antud bakalaureusetöö valmis Nutika spetsialiseerumise rakendusuuringute projekti raames koostöös ettevõttega Crystalsol ja Tallinna Tehnikaülikooliga.

Töös uuriti monokristalliliste kesteriidide CZTS (C - Copper, Z - Zinc, T - Tin, S - Sulfide) ja CZTSSe (Se - Selenium) pulbreid ja nendest konstrueeritud päikeseelemente. Tegemist on heade alternatiividega räni põhjal tehtud paneelidele odava tootmise, toorainete kättesaadavuse ja mitmekülgsede paigaldamisvõimaluste tõttu, kuna valmistatud elementidest on võimalik teha painduvaid päikesepaneele.

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli esiteks mõõta ja karakteriseerida kesteriidist pulbrite luminesentsi ja kustumiskineetika. Tulemuste põhjal hinnata, kuidas oleks võimalik tõsta kesteriidist elementide efektiivsusi ja leida meetod, millega oleks võimalik läbi viia pulbrite kvaliteedikontrolli. Teiseks eesmärgiks oli pulbriest valmistatud päikesepaneelide välise kvantefektiivsuste mõõtmine ja mõõtmiste põhjal elementide kirjeldamine.

1 Teooria ja kirjanduse ülevaade

Aastal 1954 demonstreeriti AT&T Bell laboratooriumis 6% efektiivsusega päikesepaneele [4], seda loetakse päiksepaneelide tehnoloogia üheks esimeseks praktiliseks kasutuseks. Sellest ajast alates on tähelepanu pälvinud mitmed erinevad materjalid ja paneelide konstrueerimise meetodid. Kõige levinumad on ränil põhinevad päikseelemendid, kuid erinevatel eesmärkidel on alati uuritud ka alternatiivseid struktuure kui ka materjale. Näiteks esimene patent pulbri moodustatud päiksepaneelile registreeriti ainult kolm aastat peale Belli'i laboratooriumi demonstratsiooni.

Käesolevas peatükis antakse ülevaade päikesepaneelide töötamise mehhanismist, selle piirangutest, eri tüüpi päikseelementidest ja sellest, mis meetoditega neid karakteriseerida.

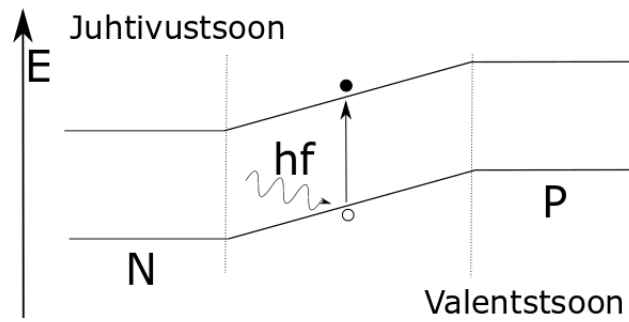
1.1 Elektrooniline tsooni struktuur

Päikesepaneelid, mis koosnevad päikseelementidest, töötavad valguse konverteerimisel pingeks pooljuhi siirdel. Siirde neelduvuse ja elektrilised omadused määrab tsooni kuju ja keelutsooni laiused siirdel. Siirdeid jagatakse kaheks: homo- ja heterosiirded.

1.1.1 Homosiire

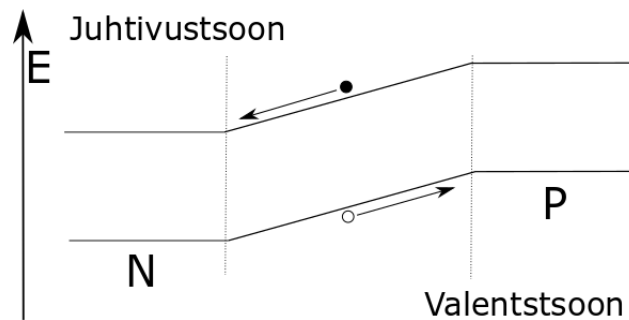
Kõige levinumaks homosiirdeks on pn-siire (p-positiivne, n-negatiivne), mille põhimõttel töötasid ka esialgsed päikseelemendid. Pn-siire valmistatakse viies kokku kaks erinevalt dopeeritud pooljuhti. Üks pooljuhtidest on dopeeritud aatomitega, mille valentstsoonis on üks elektron rohkem kui pooljuhil - see moodustab siirde n poole. Teine pooljuhtidest on dopeeritud vastupidiselt aatomitega, mille valentstsoonis on üks elektron vähem - siirde p pool. Näiteks laialdaselt levinud räni (4 valentselektroni) korral on p-kihi jaoks lisatud boori (3 valentselektroni) ja n-kihi jaoks fosforit (5 valentselektroni). Räni pooljuhtide dopeerimise kontsentratsioonid võivad olla vahemikus 10^{13} kuni 10^{18} lisandaatomit cm^{-3} . Kahe kristallstruktuuri kokku viimisel tekib nende vahele pn-siire.

Oluliseks parameetriks on siirde keelutsooni laius, mis määrab nii minimaalse energiaga footonid, mis siirdel neelduvad kui ka seadme elektrilised omadused. Footoni neeldumise tagajärjel ergastub elektron valentstsoonist juhtivustsooni (Joonis 1.1).



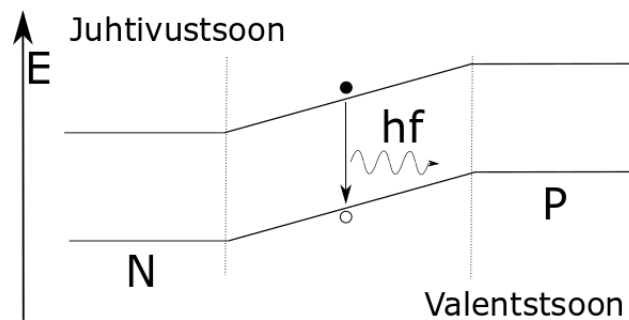
JOONIS 1.1: Footoni neeldumine pn-siirdel

Nii elektron kui alles jäänud auk liiguvad vastavalt p ja n poolele siirdel (Joonis 1.2).



JOONIS 1.2: Elektron ja auk liiguvad eri pooltele, tekib vool

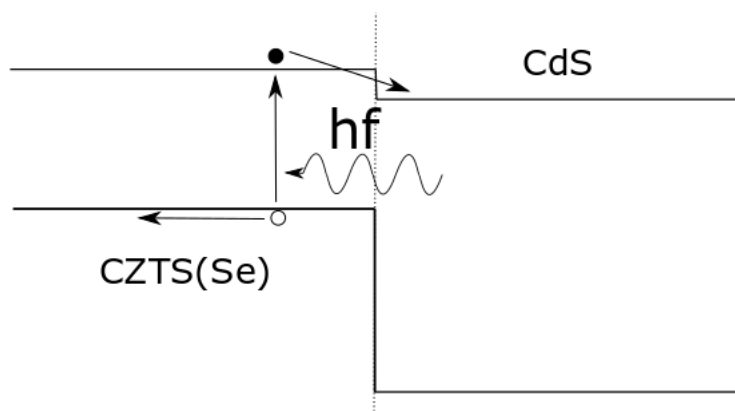
Samas on võimalik ka rekombineerumine.



JOONIS 1.3: Joonisel on kujutatud elektroni ja augu rekombineerumine, mille tagajärjel tekib foton, ergastusel neelatud energia vabaneb footonina.

1.1.2 Heterosiire

Heterosiire esineb kahe erineva pooljuhi vahel. Erinevalt homosiirdest on heterosiirdel keelutsooni laius varieeruv (Joonis 1.4). Selline siire soodustab valguse jõudmist kiirgusneelajani CZTS(Se), kuna footonid, mille energia on väiksem kui CdS keelutsooni laius, ei saa neelduda ja suurem osa footonitest jõuab CZTS(Se)-ni.



JOONIS 1.4: Heterosiirde lihtne mudel, sarnaselt pn-siirdel toimub heterosiirdel ergastamine, laengukandjate liikumine ja rekombinatsioon.

1.1.3 Shockley-Queisseri limiit

Päikeseenergia elektrienergiaks konverteerimise efektiivsus on leitav valemiga 1.1.

$$\eta = V_{OC} I_{SC} \frac{FF}{P_{valgus}} \quad (1.1)$$

V_{OC} on avatud ahela pinge (open circuit), I_{SC} lühistatud ahela voolutugevus (short-circuit) ja FF on täite-faktor (fill-factor), mis on defineeritud kui $FF = \frac{P_{seade}}{V_{OC} I_{SC}}$ ja iseloomustab elemendi kvaliteeti.

Shockley-Queisser limiit on teoreetiline arvutus, mis ennustab päikeseelemendi suurimat võimaliku efektiivsust ehk teoreetilist maksimumi. Arvutus eeldab 100% neeldumist footonite jaoks, mille energia on suurem keelutsoonist ja ainukeseks kaoks on kiirguslik relaksatsioon. See limiit on AM1.5 (päikese spekter maapinnal kui päikese ja mõõdetava koha vahel on 1.5 atmosfääri paksusest ehk päike on nurga all) spektri korral 1.34 eV. Liimiti põhjustavad mitmed asjaolud. Ühest otsast määrab keelutsoon minimaalse energiaga footonid, mis siirdes neelduvad, samas mõjutab keelutsooni laius rekombineerumise tõenäosust ja lisandite kogus materjali elektrilisi omadusi. Praktikas leiavad kasutust seadmed 1.0 - 1.7 eV keelutsooniga [5].

Seda silmas pidades on elemente disainides oluline soodustada footonite neelamist ja samaaegselt minimiseerida rekombineerumist ja teisi kadusid põhjustavaid nähtusi. Shockley-Queisseri limiit kehtib ühest siirdest koosnevatele elementidele. Uurimist ja kasutust on leidnud ka näiteks

tandem-elementid, mis koosnevad mitmest erinevast homo- või heterosiirde kihist tänu millele on võimalik saavutada suuremaid efektiivsusi. Teoreetiline maksimum sellistele elementidele on suurem kui ühest siirdest koosnevatel. praktikas on kõige suurem saavutatud efektiivsus 47.1%, mis mõõdeti kuuest siirdest koosneva elementiga [6].

1.2 Päikeseelementide tüübid

Kõige levinumad päikeseelementid on ränil põhinevad. Aastal 2017 paigaldatud elementidest 95% olid ränil põhinevad, millest 63% põhinesid polükristallilise räni tehnoloogial. Samas on alati uuritud ka alternatiive, ka polükristallilisest ränist elementid olid esialgu vähekasutatud tehnoloogia, aastal 1980 moodustasid monokristallilised ränist elementid 95% turust. [7]

Töös uuritud CZTS ja CZTSSe materjalid on paljulubavad alternatiivid ränist valmistatud paneelidele [8, 9].

1.2.1 Räni

Räni põhjal valmistatud päikeseelementid jagunevad suures pildis kolme kategooriasse. Monokristallilise räni, polükristallilise räni ja kiletehnoloogial põhinevad elementid.

Kuigi monokristalliline räni oli pikalt peaaegu et ainuke kasutatav tehnoloogia on viimase aastakümne jooksul selle kasutuse trend langenud. Aastal 2016 moodustas see ainult 25% päikeselementide tehnoloogiast.

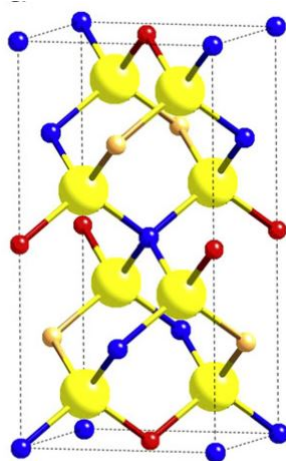
Viimase 15 aasta jooksul on kõige populaarsemaks saanud polükristalliliste räni elementide kasutamine paneelides. Polükristallilised räni elementid on ebaefektiivsemad kui monokristallilisest ränist elementid, kuid odavam hind kompenseerib erinevuse efektiivsuses. Hinna erinevus tuleneb põhiliselt monokristallilise räni kasvatamise maksumusest.

Kiletehnoloogial põhinevate elementide puhul on tegemist kõige odavama tehnoloogiaga [10]. Samas on tegemist ka kõige ebaefektiivsema tehnoloogiaga. Kiletehnoloogia osa turust on lähiaastatel olnud konstantne.

1.2.2 Kesteriidist päikeseelementid

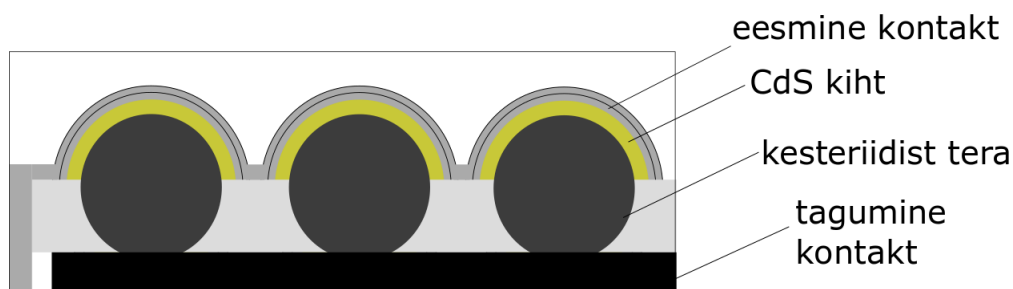
Materjalide uurimise üheks suureks põhjuseks on nende lähteainete kättesaadavus. Mitmed teistes tehnoloogiates kasutatavad lähteained (nt Indium, Gallium, Telluur) on Euroopa liidus klastsifitseeritud kriitilisteks lähteaineteks (CRM-critical raw material). Tegemist on toorainetega, mis on majanduslikult ja strateegiliselt olulised Euroopa Liidule ja mille tarnimine võib erinevatel põhjustel lõppeda [11]. Ühtlasi on kesteriidist kristallide sünteesimine võrdlemisi lihtne ja elemente on võimalik valmistada painduvatena.

Kesteriidi keemiline ühend on $\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe})\text{SnS}_4$, päikeseelementide rakendustes kasutatakse tsinki sisaldavat struktuuri $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - CZTS ja sellest sünteesitud $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$ - CZTSSe.



JOONIS 1.5: Kesteriidi elementaarraak, oranžiga on tähistatud Cu, sinine - Sn, hall - Zn/Fe, kollane - S. [12]

Töös uuritud päikeseelemendid koosnevadki paksust kesteriidipulbri teradest, mis on asetatud substraati, terade ühele poolele kantakse CdS kiht, nii et CZTS(Se) ja CdS moodustavad heterosiirde. CdS kaetakse omakorda õhukeste optiliselt läbilaskvate kihtidega, mis moodustavad ühe elemendi kontaktidest. Olenevalt elemendi disainist lisatakse sellele omakorda õhuke kiht päikeseelemendi pinna peegelduvust vähendavat materjali. Teisel pool elementi on terade vastas grafiit, mis moodustab teise kontakti.



JOONIS 1.6: Kesteriidist päikeseelemendi ehitus. Kollasega tähistatud CdS kiht on kordades õhukesem kesteriidi teradest, selle tõttu toimub enamuse kiirguse neeldumisest kesteriidis ehk kiirgusneelajas.

Töös uuritud CZTS ja CZTSSe materjalidest valmistatud elementide keelutsooni serv on vahemikus 1.0 eV kuni 1.5 eV sõltuvalt väävli ja seleeni kogustest. Vastavate paneelide maksimaalne saavutatud efektiivsus on suurusjärgus 12 %.

1.2.3 Teised päikeseelemendid

Peale räni ja kesteriidide eksisteerib mitmeid alternatiivseid päikeseelementide tehnoloogiaid, nii orgaanikal kui kvanttäppidel põhinevaid. Tihti võrreldakse kesteriidist valmistatud elemente

CIGS-i (C - Copper, I - Indium, G - Gallium, S - Selenide) elementidega, kuna ka CIGS elemente on võimalik valmistada pulbrist ja selliste elementide ehitus on väga sarnane kesteriidi pulbrist elementidele.

1.3 Päikeseelementide karakteriseerimine

Olenemata päikeseelemendi koostisest või struktuurist on karakteriseerimine oluline nii arenduses, kui ka tootmisprotsessis. Antud töös uuriti kesteriidist materjale spektroskoopiliste meetoditega, eesmärgiga kirjeldada protsesse heterosiirdel. Ühtlasi mõõdeti kesteriidist konstrueeritud päikeseelementide välist kvantefektiivsust, mis on laialdaselt kasutatud meetod päikeseelementide karakteriseerimiseks.

1.3.1 Fotoluminestsents

Luminestsentsiks nimetatakse aine poolt kiiratavat valgust, mille algpõhjuseks on mittesoojusliku energia juhtimine ainesse. Fotoluminestsents on luminestsentsi liik, mis tekib aine fotoergastusel.

Mõõdetava spektri abil on võimalik kirjeldada aines elektronide liikumisi valents- ja juhtivustsooni vahel. Luminestsentsspektrid koosnevad mitmest komponendist, millest igaühe põhjuseks on erinev relakseerumise meetod. Tänu sellele on võimalik spektrit analüüsides kirjeldada elektronide võimalike olekuid ja relakseerumisteid materjali elektronkihtides. Teatud relakseerumisteed sõltuvad tugevalt ümbritsevast soojuskiirgusest, ehk materjali temperatuurist. Mõõtmised eri temperatuuridel annavad lisainfot fotoluminestsentsi spektri komponente põhjustavatest mehhanismidest. [13]

1.3.2 Kustumiskineetika

Fotoluminestsentsi kustumiskineetika iseloomustab järelhelendust peale ergastava kiirguse katkestamist. Vastava kineetika ehk ajast sõltuvuse uurimine on veel üks meetod, mille abil uurida rekombineerumismehhanisme materjalis. Kuna elektronide relakseerumine on kvantmehhaaniline juhuslik nähtus, saab nende suure hulga kirjeldamiseks kasutada lihtsat eksponentsiaalset seost. Arvestades materjalide eripärasusi on mõistlik kasutada eksponentsiaalfunktsioonide summat. Vastava seose saab kirja panna

$$N(t) = \sum_i N_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1.2)$$

Kus N_i on iga komponendi kaal ehk loendatud footonite arv kohe pärast ergastava valguse katkestamist ja τ_i komponendi eluiga. Sarnaselt spektrile tulenevad eri komponendid eri relaksatsiooniprotsessidest.

1.3.3 Väline kvantefektiivsus

Väline kvantefektiivsus ehk EQE (External Quantum Efficiency) iseloomustab materjali võimet neelata footoneid ja selle arvelt ergastada elektrone juhtivustsooni. EQE mõõtmistel tehakse tavaliselt kindlaks kvantefektiivsuse sõltuvus lainepikkusest ehk EQE spekter. Kõvera põhjal on võimalik hinnata valgust neelava, ehk absorber-, materjali keelutsooni laiust ja elemendi spektraalset tundlikust.

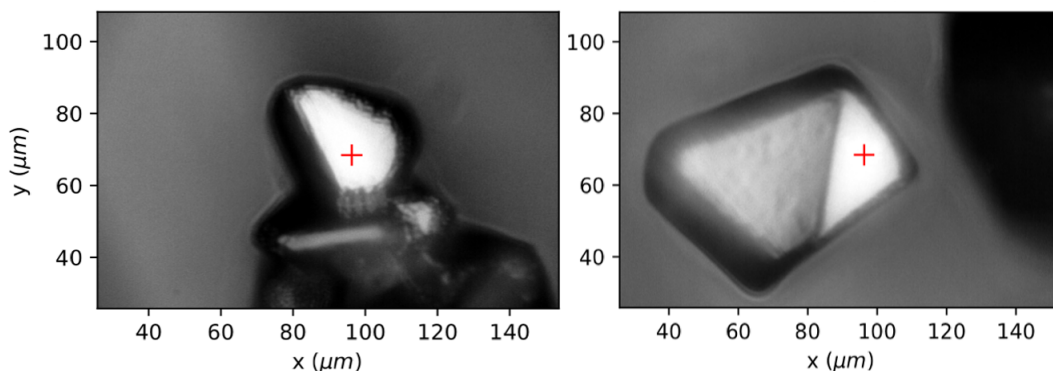
1.4 Objektid

Antud töös uuritud objektid, nii pulbrid kui päikeseelemendid, on valmistatud Tallinnas ettevõtte Crystalsol OÜ poolt.

1.4.1 Kesteriidist pulber

Pulbri valmistamiseks jahvatatakse lähteained kuulveskis, suletakse vakumeeritud kvartsist ampullidesse ja lõõmutatakse.

Kesteriit on hea materjal elementideks, kuna S:Se suhet muutes on võimalik muuta keelutsooni laiust [14]. Projekti raames, mitte antud töö raames, uuriti pulbrite koostist ka XRD (X-ray diffraction), XRF (X-ray fluorescence) ja Raman spektromeetria meetoditega. Nii XRD kui Raman hajumise tulemuste põhjal on teada, et vastavad objektid olid põhiliselt kesteriidi faasis, kuid esines ka objekte, mille koostises leidis sekundaarseid faase.



JOONIS 1.7: kaks mõõtmiste käigus tehtud pilti kesteriidi pulbri teradest, kõik terad olid suurusjärgus $50\ \mu\text{m}$.

1.4.2 Päikeseelemendid

Päikeseelementidel mõõdeti töö raames välist kvantefektiivsus. Projekti raames uuriti elementide koostist kasutades HRTEM-i (High-resolution transmission electron microscopy).

2 Mõõteseadmed ja meetodid

Käesolevas töös kasutati objektide uurimiseks kahte mõõteskeemi, ühel mõõdeti pulbri kujul proove ja teisel päikeseelemente. Päikeseelementide mõõtmisskeem sai disainitud ja konstrueeritud antud töö käigus. Ühtlasi kirjutati programm Keithley 2400 multimeetri juhtimiseks ja EQE mõõtmiste läbiviimiseks.

2.1 Meetodite kirjeldus

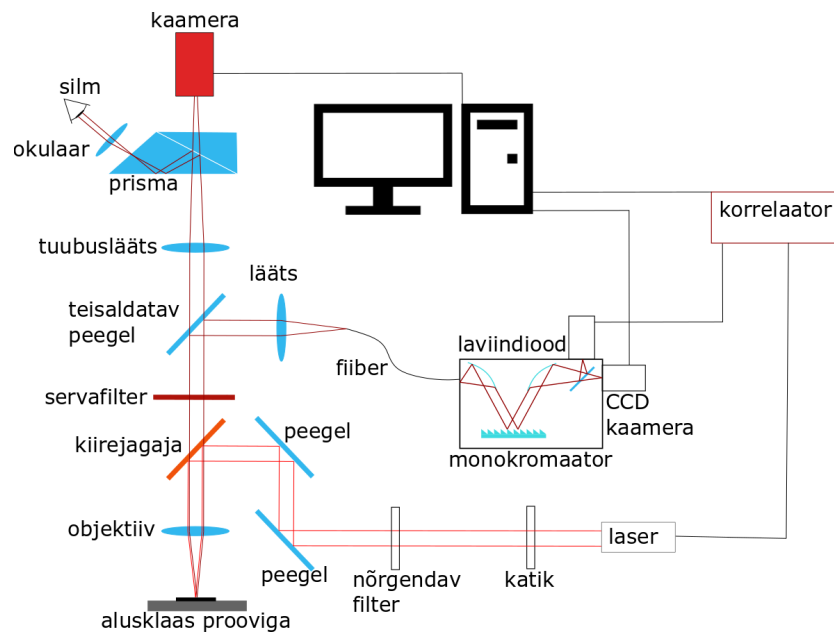
Kesteriidist pulbrite ja päikeseelementide karakteriseerimiseks kasutati kolme meetodit. Pulbrite jaoks mõõdeti fotoluminestsentsi ja kustumiskineetikaid, ning elementide jaoks kvantefektiivsust. Elementide efektiivsused olid mõõdetud Crystalsol OÜ poolt ja edastati koos proovidega.

2.1.1 Fotoluminestsents

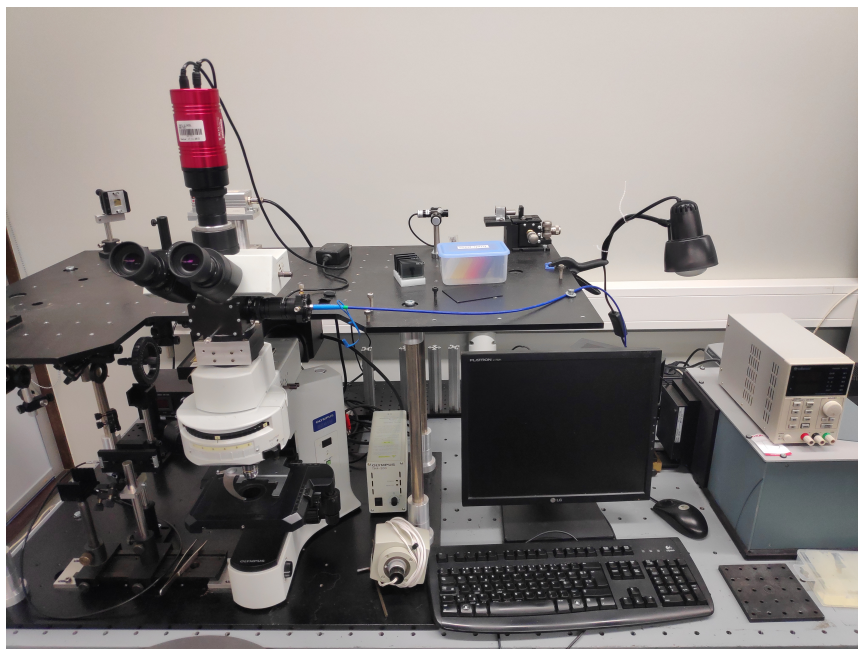
Fotoluminestsentsi mõõteseadme oli juba eelnevalt laboris üles seatud (Joonis 2.2). Töös kasutati mõõdetavate terade ergastuseks 635nm PiLas pulseerivat laserit. Proove mõõdeti nii toatemperatuuril kui ka vajadusel -190°C juures spektraalvahemikus 750- 1050 nm. Pulseeriva laseri korduvsagedus oli reguleeritav vahemikus 4-10 MHz, keskmise võimsusega 165 μW . Mõõdetavatest teradest pildid on tehtud Atik 414EX CCD kaameraga. Spektrid on mõõdetud läbi Andor Shamrock 303i spektromeetri (võre 300 joont/mm) kasutades Andor Newton EM kaamerat.

Fotoluminestsentsi ja kineetikate mõõtmisteks oli oluline fokuseerida ergastav valgus võimalikult täpselt mõõdetavale objektile ja koguda võimalikult palju objektilt kiirratavast valgusest spektromeetrisse. Sellel eesmärgil oli kasutusel Olympus BX41M mikroskoop 20 kordse ja 50 kordse suurendustega objektiividega.

Madalatemperatuurilised mõõtmisteks asetati pulber Linkam krüostaati, mida oli võimalik vedela lämmastikuga jahutada -190 kraadini Celsiuses.



JOONIS 2.1: Fotoluminestsentsi mõõtmise skeem, vasakul olev optiline süsteem oli mikroskoobi sisse ehitatud. Nõrgendav filter oli reguleeritav ja seda kasutati laseri valguse nõrgestamiseks pulbrist fotode tegemise ajal.



JOONIS 2.2: Fotoluminestsentsi ja kineetike mõõtmiseks kasutatud seadmed, vasakul on näha mikroskoopi koos kaameraga (punane), fiibrit (sinine) mis on ühendatud mikroskoobist spektromeetrisse (paremal).

2.1.2 Kineetikate mõõtmised

Kineetikate mõõtmiseks suunati valgus Andor Newton EM kaamera asemel PDM footonite loendurisse. Nii loendur kui laser on ühendatud Picoharp 300 TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting) korrelaatoriga, mis võimaldab mõõta kineetika, mille kustumisajad on alla ühe ns. Kineetikate mõõtmistulemuste põhjal leiti lähendid valemile 1.2. Kustumiskineetikate komponendid väljendavad erinevaid elektronide ja aukude rekombineerumisteid. Selleks, et parametrizeerida mõõdetud pulbreid arvutati töös suhe aja t_1 ja kogu kustumise jooksul kiiratud energia vahel, mis on antud valemiga 2.1.

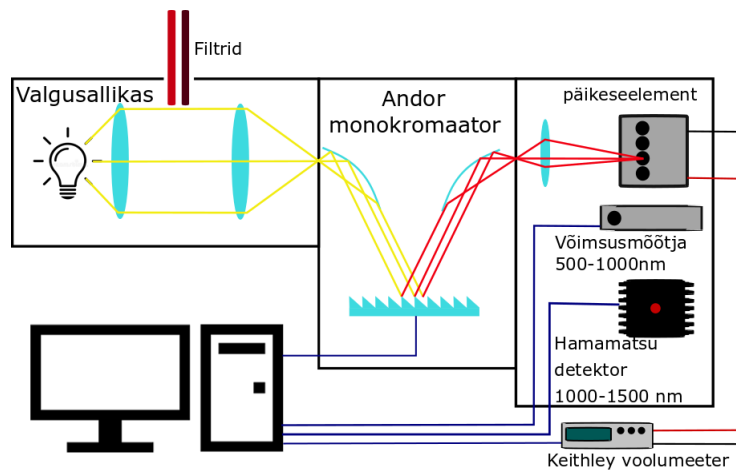
$$\frac{E_0^{t_1}}{E_{kogu}} = \frac{\int_0^{t_1} N(t) dt}{\int_0^{\infty} N(t) dt} = \frac{\int_0^{t_1} \sum_i N_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} dt}{\int_0^{\infty} \sum_i N_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} dt} \quad (2.1)$$

Otstarbekas on kasutada valemit 2.2, mis väljendab kui suur osa kogu luminesentsi käigus vabanevast energiast on proovi veel salvestunud ajahetkeks t_1 .

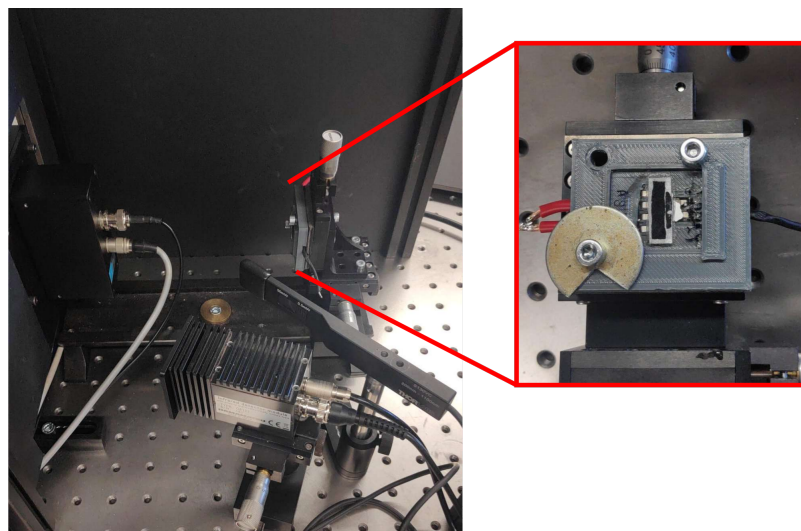
$$\frac{E_{t_1}^{\infty}}{E_{kogu}} = \frac{\int_0^{t_1} N(t) dt}{\int_0^{\infty} N(t) dt} \quad (2.2)$$

2.1.3 Väline kvantefektiivsus

Välise kvantefektiivsuse mõõtmisseadme skeem on toodud joonisel 2.3. Välise kvantefektiivsuse leidmiseks mõõdeti esialgu lambi võimsusspekter läbi monokromaatori. Suure lainepikkuste vahemiku (400-1500 nm) tõttu kasutati kahe erineva mõõtmispiirkonnaga võimsusmõõtjat. Seejärel tehti samasugune mõõtmine asendades võimsusmõõtja päikeseelemendiga ja mõõtes sellel tekkinud voolu Keithley 2400 multimeetriga. Teisendades võimsuse elemendile langevate footonite arvuks sekundis ja voolutugevuse elektronide liikumiseks sekundis on võimalik kahe mõõtmistulemuse põhjal leida kvantefektiivsuse spekter.



JOONIS 2.3: EQE mõõteseade, filtrid olid Hamamatsu detektoriga mõõtmiseks, kuna suurtel lainepikkustel registreeriti ilma filtriteta ka teisi järke.

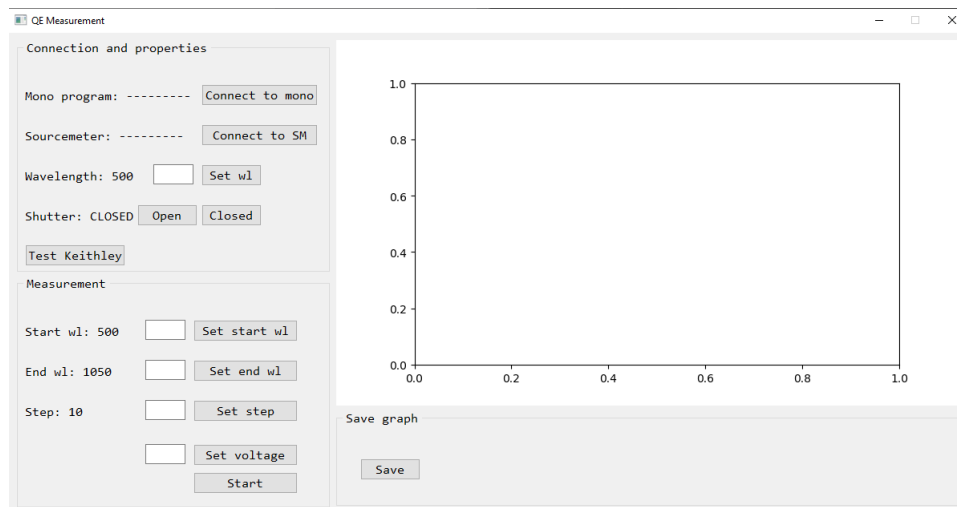


JOONIS 2.4: EQE seadme võimsusmõõtjad ja päikeseelement koos hoidjaga, mis disainiti ja 3d-prinditi töö käigus.

2.2 EQE mõõtmiste kood

EQE kõverate mõõtmisteks kirjutati töö raames programm, mis võimaldab mugavalt ja automaatselt läbi viia mõõtmisi. Programm on kirjutatud programmeerimiskeeles python ja on mõeldud kasutamiseks Windowsi operatsioonisüsteemiga. Eelnevalt on Valter Kiisk kirjutanud programmid C keeles, mis kontrollivad monokromaatorit ja võimsusmõõtjaid. Üks osa EQE mõõtekoodist suhtleb monokromaatori programmiga ja edastab selle käsked difraktsioonivõre keeramiseks ja pilude avamiseks või sulgemiseks. Teine osa programmist suhtleb Keithley 2400 multimeetriga kasutades selleks töö käigus kirjutatud pythoni moodulit, milles on defineeritud

töös vaja läinud käsud (voolumõõdja seadmine voolu mõõtmise režiimi, lugemite küsimine, lugemite keskmistamine). Programmil on graafiline liides, mis lihtsustab programmi kasutamist (Joonis 2.5).



JOONIS 2.5: Programmi graafiline liides, programm võimaldab kontrollida seadmete liidestust, monokromaatori tööd ja võimalik on multimeetriga rakendada pinget. Mõõtetulemusi kuvatakse realajas.

Kood on avalikult kättesaadav aadressil <https://github.com/Lullapalanza/LSL>.

3 Tulemused

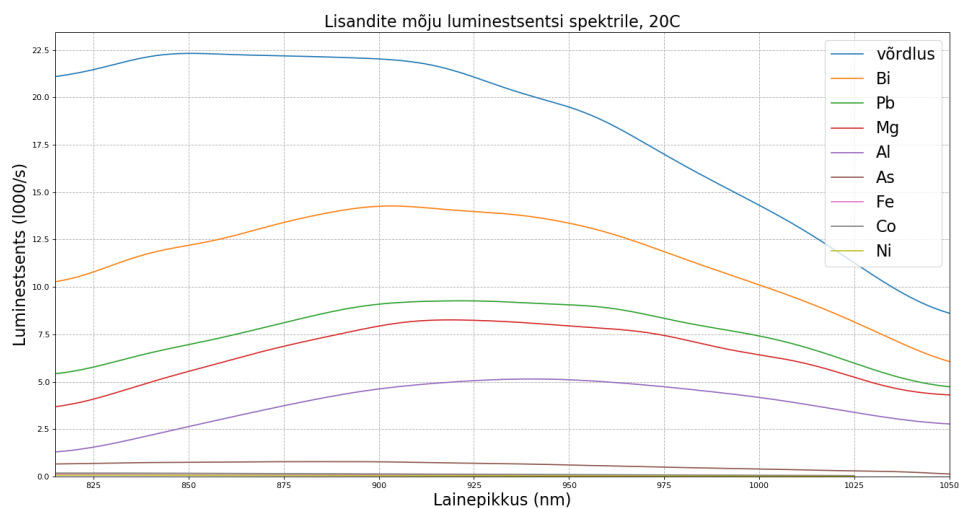
Käesolevas peatükis on antud ülevaade mõõtmistulemustest ja tulemuste põhjal tehtud analüüsist, ning pakutud välja meetod, mille abil oleks võimalik sooritada pulbritel kvaliteedikontrolli.

Töö käigus mõõdeti sadakond pulbri proovi ja 20 päikeseelementi. Järgnevalt esitatakse mõõtmiste ja objektide komplektid, mis osutusid kõige huvitavamaks.

3.1 Lisandite mõju

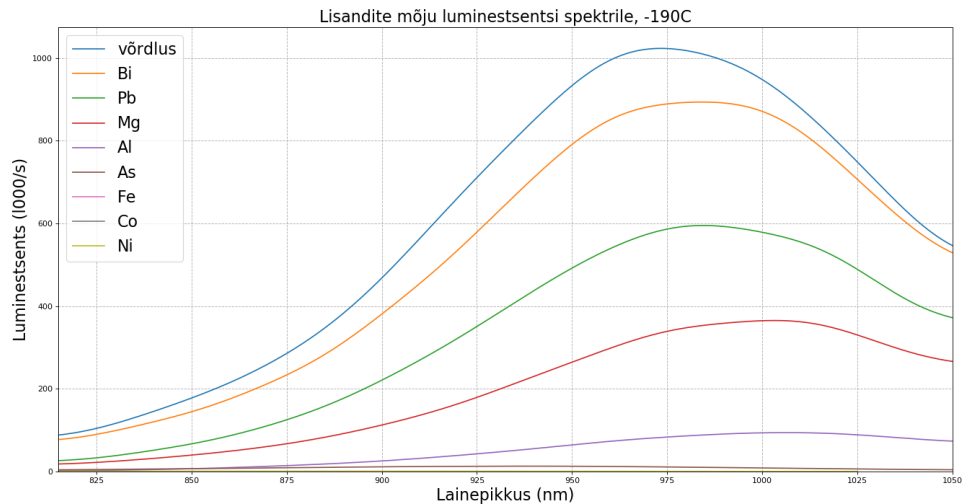
Lähteainete puhtus on määrava olulisusega päikeseelementide tootmises. Tahtmatute lisandite mõju uurimiseks valmistati taotluslikult liigseid lisandeid sisaldavad proovid.

Kokku valmistati 8 riknenud proovi ja üks võrdlusproov ilma soovimatute lisanditega. Kõikidele proovidele lisati samas koguses lisandeid. Valmistatud proove uuriti fotoluminestsentsi ja kineetikate mõõtmisega.



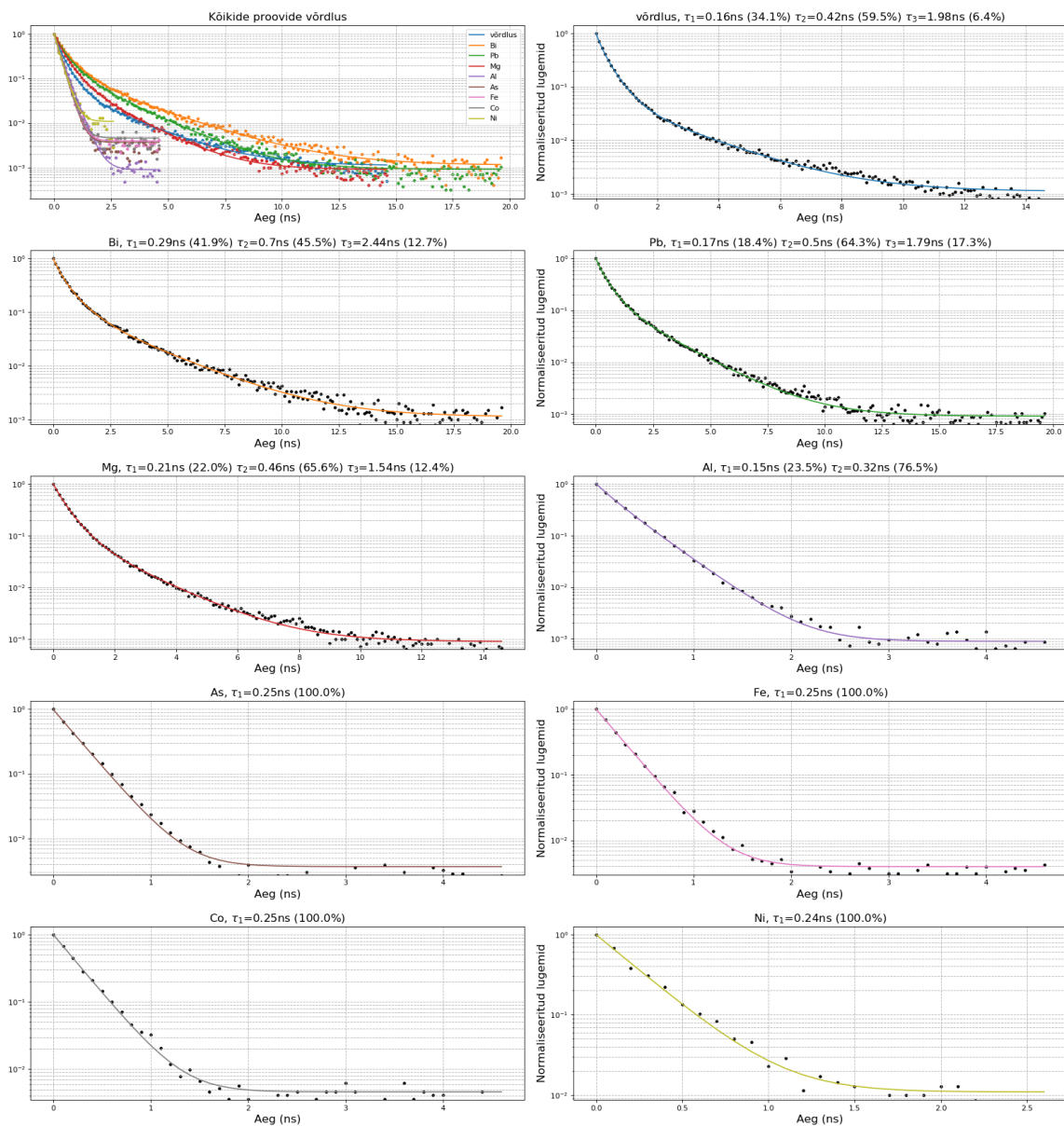
JOONIS 3.1: Luminestsentsi spekter, terade spektrid olid toatemperatuuridel laiad.

Spektritest ilmnes lisandite luminesentsi kustutav mõju. Kõikide lisanditega proovide spektrid olid väiksema intensiivsusega kui ilma lisanditeta võrdlusobjekt.

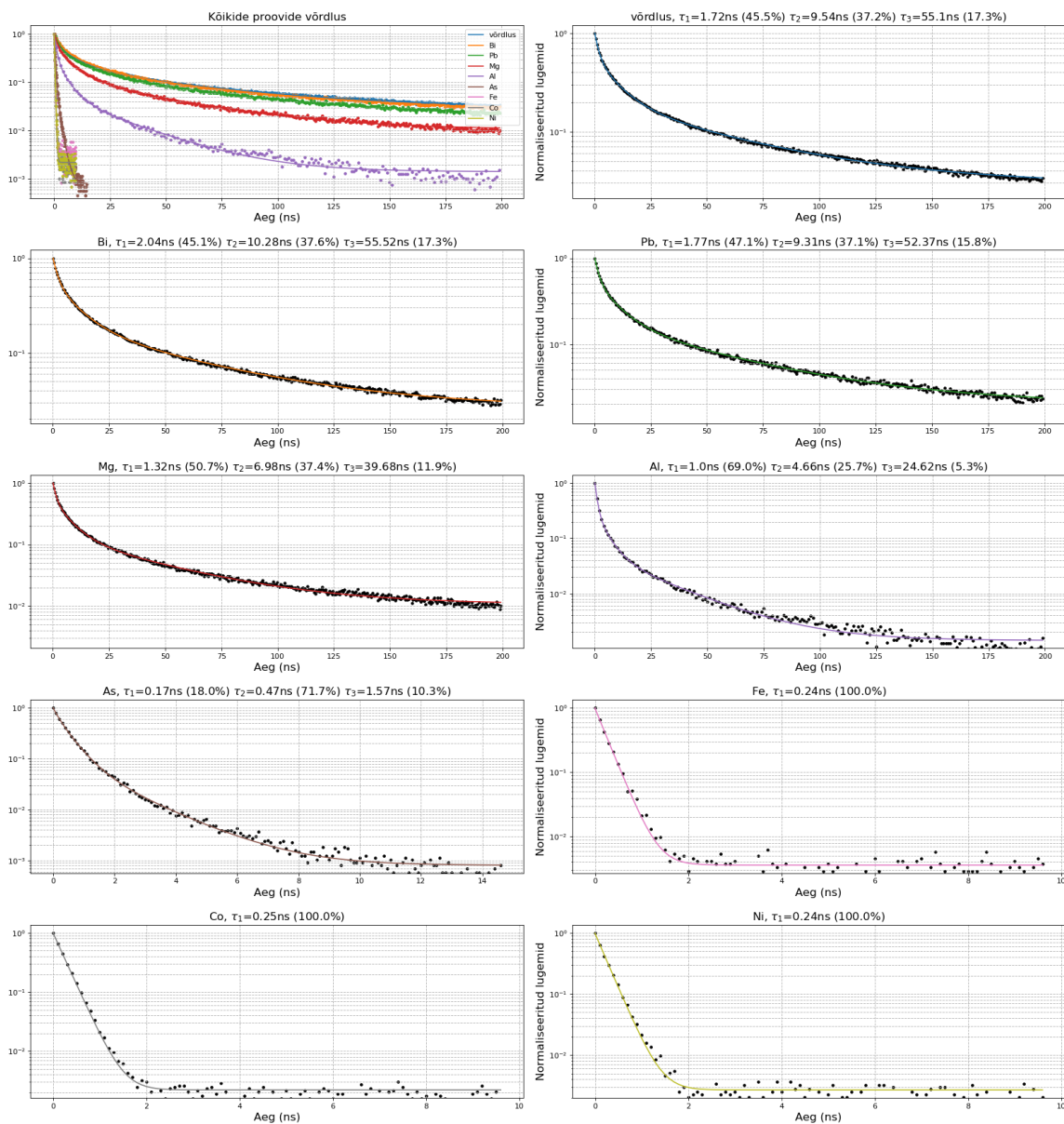


JOONIS 3.2: Madalal temperatuuril mõõdetud spekterite intensiivsused on suuremad kui toatemperatuuril mõõdetud spektritel, ühtlasi on näha spektrite maksimumide nihkumist.

Nii luminesentsi spektrite kui ka kineetikate mõõtmiste põhjal (joonis ??, 3.6) on kõige kahjulikumad arseen, raud, koobalt ja nikkel. Madal luminesentsi intensiivsus ja kineetikate komponentide lühenemine viitavad keelutsooni muutustele. Lisandid tekitavad uusi võimalike energiatasemeid keelutsooni mille tagajärjel muutub tõenäolisemaks mittekiirguslik rekombineerumine. Päikeseelemendi korral võimaldavad energiatasemed keelutsooni uusi rekombineerumisteid ja selle tagajärjel väheneb seadme efektiivsus. Seda näitas ka projekti raames, aga mitte antud töö käigus, läbi viidud XRF-i ja efektiivsuste mõõtmiste võrdlus.



JOONIS 3.3: Kustumiskineetikad toatemperatuuril, iga mõõtmise juurde on kirjutatud lisand, mis antud proovi lisatud oli.

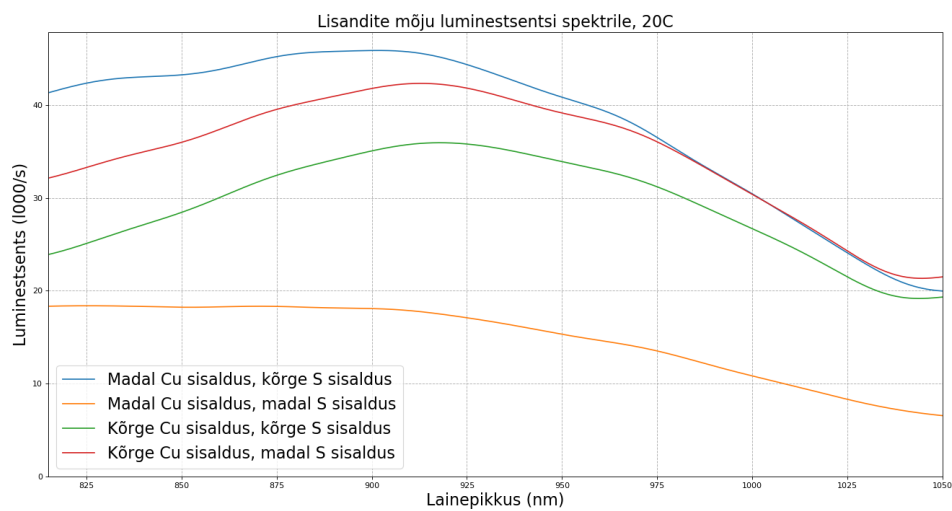


JOONIS 3.4: Kustumiskineetikad madalal temperatuuril, kineetikate eluead on pikemad kui toatemperatuuril, kuid komponentide arv jääb üldjuhul samaks.

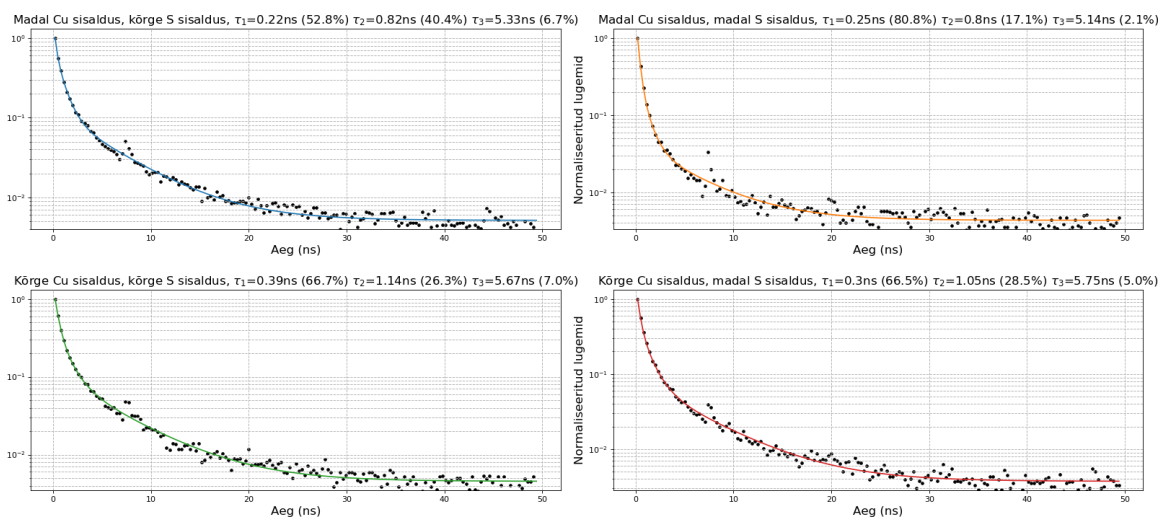
3.2 Vase ja väävli sisaldus

Projekti käigus mõõdetud TEM EDX (Transmission electron microscopy energy- dispersive x-ray) analüüs näitas, et elementide valmistamisel toimus vase difusioon CdS kihti. Difusiooni ja selle mõju uurimiseks valmistati proovid, kus varieeriti vase kontsentratsiooni kesteriidis ja väävli kontsentratsiooni CdS kihis.

Madala vase ja väävliga proovil oli nii kõige väiksema intensiivsusega luminesentsispekter (joonis 3.5), kui ka kiiremini kustuv järelhelendus (joonis 3.6).



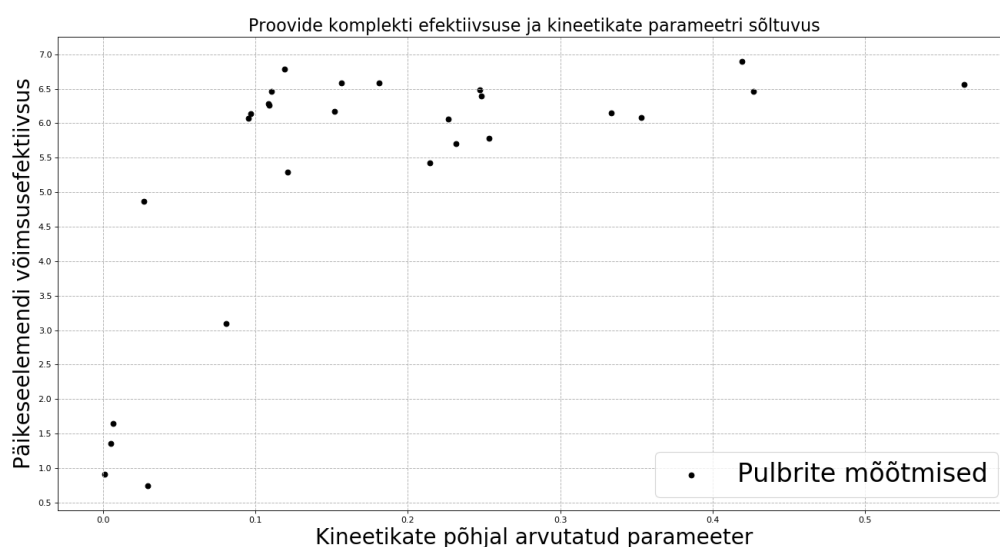
JOONIS 3.5: Toatemperatuuril mõõdetud spektrid neljale proovile.



JOONIS 3.6: Kineetika mõõtmised

3.3 Pulbri mõõtmiste põhjal efektiivsuse hindamine

Töös mõõdetud kustumiskineetikate tulemused olid heas kooskõlas samadest materjalidest tehtud elementide efektiivsustega. Üldine trend oli eluigade pikkuse ja efektiivsuse vahel, kus pikemad eluead tähendasid suuremaid efektiivsusi. Parim leitud korrelatsioon suure hulga objektide jaoks oli efektiivsuste ja suhtelise energia vahel, mis oli kiirgusneelajasse salvestunud pärast 1ns. Sellest tulemusest järelalus, et väike efektiivsus tähendab lühikesi rekombineerumisaegu, mis jäävad 1ns suurusjärku. Järelikult ei jõua päikeseelemendis 1ns jooksul laengukandjad eralduda ja rekombineeruvad, pikemate ajavahemike korral laengukandjad eralduvad kontaktidele ja panustavad elemendi genereeritud voolu.

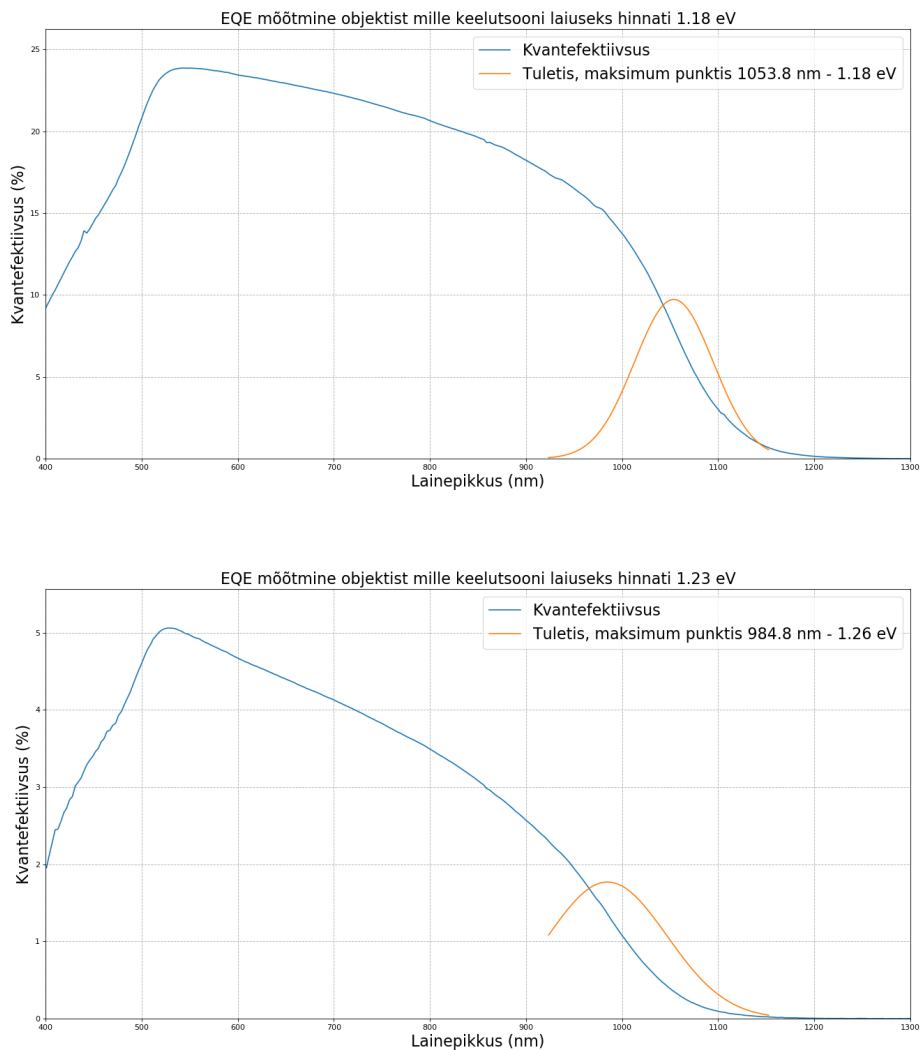


JOONIS 3.7: Kesteriidist pulbrite komplekti kineetikate ja efektiivsuste sõltuvus.

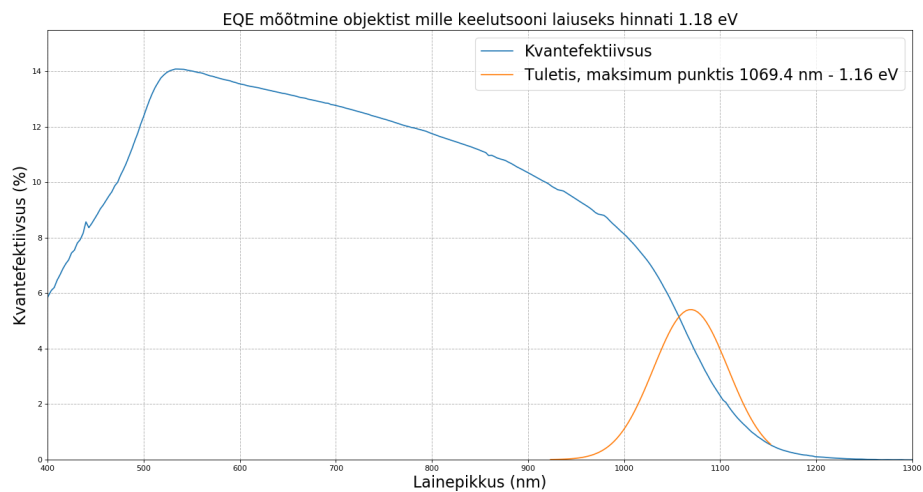
Vastav meetod võimaldab määrata pulbrite kvaliteeti ilma, et neist peaks päikeseelemendi valmistama ja seejärel efektiivsust mõõtma. Metoodikat täiustades oleks võimalik suurendada täpsust ja kineetikate mõõtmist kasutada päikesepaneelide tootmises kvaliteedikontrollina.

3.4 Kvantefektiivsuste põhjal keelutsooni leidmine

Välise kvantefektiivsuse spektri põhjal on võimalik määrata päikeseelemendi siirde keelutsooni laiust. Kolme objekti korral võrreldi Crystalsoli poolt mõõdetud ja töös valminud EQE seadme põhjal leitud keelutsooni laiuste väärtusi (joonised 3.8, 3.9).



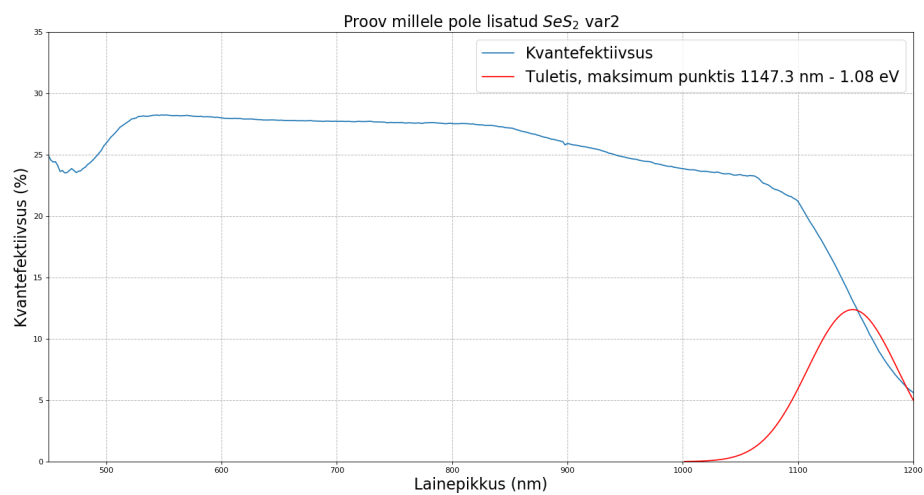
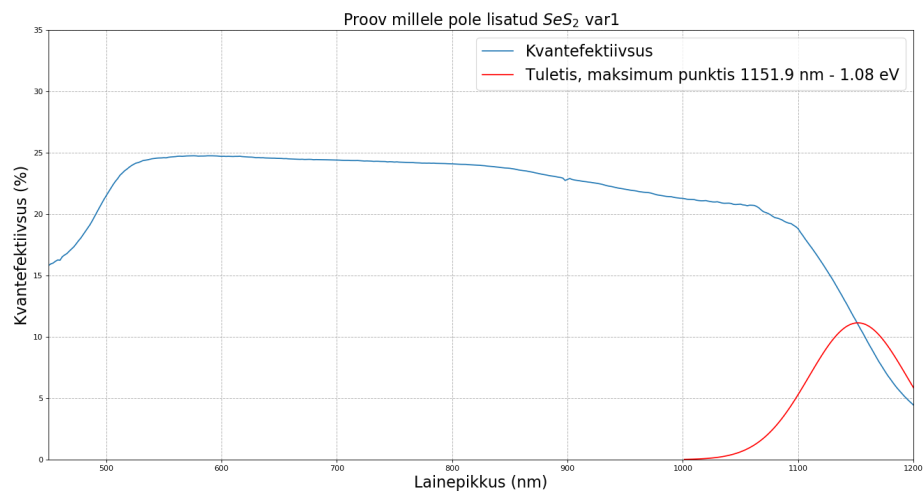
JOONIS 3.8: EQE spektrid



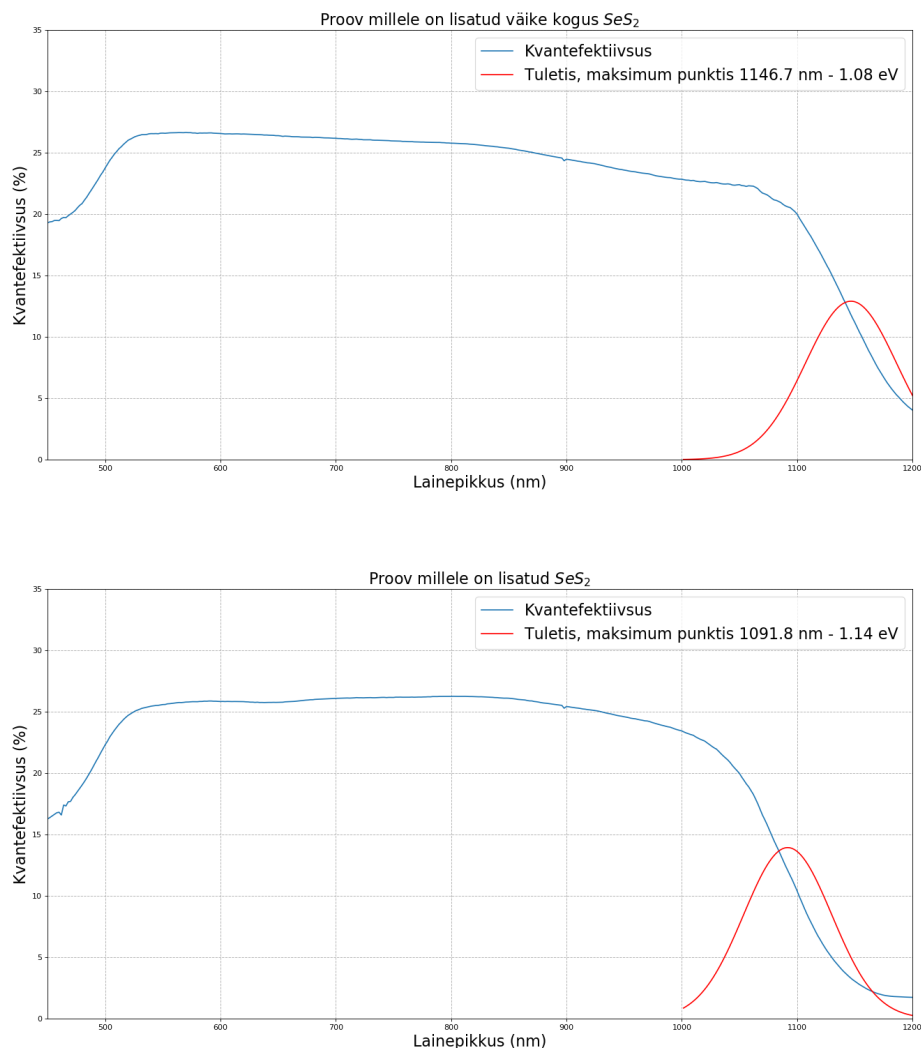
JOONIS 3.9: EQE spekter

3.5 SeS₂ mõju keelutsoonile

SeS₂ lisamine proovi mõjutab keelutsooni laiust. Selle uurimiseks mõõdeti päikeseelementide kvantefektiivsusi. Elemendid olid valmistatud kas ilma, väikese koguse või kolm korda suurema koguse SeS₂ lisandiga. Teooria kohaselt suurendab SeS₂ kesteriidi keelutsooni. Esialgu mõõdeti ilma lisandita elemendid (joonis 3.10). Ja seejärel proovid millele lisati SeS₂ (joonis 3.11).



JOONIS 3.10: Ilma SeS₂ lisandita proovid. Mõlema elemendi tsooniserva laiuseks on 1.08 eV.



JOONIS 3.11: Väikeses koguses SeS_2 lisamine ei mõjuta keelutsooni. Samas suurem koguse korral on eristatav keelutsooni nihe.

3.6 Edasised uuringud

Kindlasti tasuks uurida töös uuritud päikeseelementide Volt-Amper karakteristikuid, mis oleks veel üks täiendav meetod elektronstruktuuri kirjeldamiseks, vastavaid mõõtmisi on võimalik sooritada töös valminud Keithley kontrollimise mooduli abil. Üheks võimalikuks variandiks elementide uurimisel oleks ka kineetikate mõõtmine üle spektri, mille põhjal võib saada paremini hinnata siirdel toimuvaid protsesse. Ühtlasi oleks informatiivne uurida pulbrite luminesentsi temperatuurisõltuvust, eri komponentide temperatuurisõltuvused annavad informatsiooni tekkemehhanismide kohta. Vastavaid mõõtmisi oleks võimalik läbi viia juba töös kasutatud luminesentsi mõõteseadmega.

Kokkuvõte

Antud töö raames mõõdeti kesteriidist (CZTS, CZTSSe) pulbreid ja neist valmistatud päikeselemente. Uuritud materjalidel on küll väiksem efektiivsus kui laialt levinud räni baasil päikeseelementidel, kuid ühtlasi on nende tootmine lihtsam ja odavam, ning elemente on võimalik kanda eri kujuga pindadele.

Töö käigus õpiti kasutama eelnevalt koostatud seadet luminestsentsi spektrite ja kineetikate mõõtmiseks, ning konstrueeriti uus seade väliste kvantefektiivsuste mõõtmisteks.

Mõõtmistega uuriti lisandite mõju pulbritele, vase ja väävli mõju siirdele, ning pulbriest valmistatud elementide kvantefektiivsusi. Kõigi mõõdetud kineetikate kollektiivne analüüsi tulemusena ilmnis korrelatsioon kesteriidist pulbri kineetikate mõõtmisega omandatud töö käigus leitud parameetri ja vastavatest pulbriest moodustatud päikeseelementide efektiivsuste vahel.

Tänuavaldused

Täna oma juhendajaid Ilmo Sildost, Jaan Aarikut ja Laurits Puusti, kes töö käigus mind juhendasid ja aitasid.

Täna Valter Kiiska ja Ardi looti, kelle poolt oli konstrueeritud luminesentsi mõõteseade ja kirjutatud kood andmete analüüsimiseks.

Ühtlasi soovin tänada Crystalsol OÜ-d ilma kellela ei oleks olnud projekti LLTFY17350 "Energiaümuundamiskadude väljaselgitamine ja vähendamine ökonoomsetes päikesepatareides (9.03.2017-9.05.2020)". Ei oleks olnud ka objekte mida mõõta ega huvitavaid arutelusid kõigi projekti raames koostatud mõõtmistest.

Kirjandus

- [1] IRENA (2020). "Renewable Capacity Statistics 2020 International capacity statistics 2020," International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi.
- [2] Priscilla D. Antunez, Douglas M. Bishop, Yu Lou, Richard Haight. "Article Published: 06 November 2017 Efficient kesterite solar cells with high open-circuit voltage for applications in powering distributed devices," *Nature Energy* 2, 884-890 (2017).
- [3] N. A. Kattan, I. J. Fiffiths, D. Cherns, D. J. Fermin. "Observation of antisite domain boundaries in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by atomic-resolution transmission electron microscopy," *Nanoscale* 30 (2016).
- [4] "April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell," *APS News*, American Physical Society, 18 (2009).
- [5] R. W. Miles, K. M. Hynes, I. Forbes. "Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 51, 1-42 (2005).
- [6] J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song, T. Moriarty.
- [7] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. "Photovoltaics Report," 2020.
- [8] S. Oueslati, M. Grossberg, M. Kauk-Kuusik, V. Mikli, K. Ernits, D. Meissner, J. Krustok. "Effect of germanium incorporation on the properties of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ monograins," *Elsevier* 669, 315-320 (2019).
- [9] E. Mellikov, M. Altosaar, M. Kauk-Kuusik, K. Timmo, D. Meissner, M. Grossberg, J. Krustok, O. Volobujeva. "Growth of CZTS-Based Monograins and Their Application to Membrane Solar Cells," *John Wiley Sons* 1515, 4 (2015).
- [10] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Hasckle, L. Jogschies, C. Klimm, J.J. Merkel, P. Plocica, S. Setffens, B. Rech. "Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119, 112-123 (2013).
- [11] Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research. "Study on the review of the list of critical raw materials," (2017).

- [12] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss. "Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties and applications," *Journal of Materials Chemistry C* 24, (2013).
- [13] Taiping Lu, Ziguang Ma, Chunhua Du, Yutao Fang, Haiyan Wu, Yang Jiang, Lu Wang, Longgui Dai, Haiqiang Jia, Wuming Liu, Hong Chen. "Temperature-dependent photoluminescence in light-emitting diodes," *Scientific Reports* 4, 6131 (2015).
- [14] J Andrade-Arvizu, V. Izquierdo-Roca, I. Becerril-Romero, P. Vidal-Fuentes, R. Fonoll-Rubio, Y. Sánchez, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, O. Vigil-Galàn, E. Saucedo. "Is It Possible To Develop Complex S–Se Graded Band Gap Profiles in Kesterite-Based Solar Cells?," *ACS Applied Materials Interfaces* 11, 32945-32956 (2019).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jürgen Luus,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose Kesteriidi fotoluminestsentsi uurimine jakesteriidist päikeseelementidekvantefektiivsuste määramine, mille juhendajad on dr. Ilmo Sildos, prof. Jaan Aarik ja MSc. Laurits Puust, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.